Lane Medical Library

PHARMACOGNOSTISCHE STUDIEN

ÜBER DIE FRÜCHTE

VON

MYROXYLON PEREIRAE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE,

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BERN

VORGELEGT VON

HANS GERMANN, APOTHEKER
VON ZÜRICH

ZÜRICH
DRUCK VON FRIEDRICH SCHULTHESS
1897

PHARMACOGNOSTISCHE STUDIEN

ÜBER DIE FRÜCHTE

VON

MYROXYLON PEREIRAE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE,

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BERN

VORGELEGT VON

HANS GERMANN, APOTHEKER
VON ZÜRICH

ZÜRICH
DRUCK VON FRIEDRICH SCHULTHESS
1897

Auf Antrag des Herrn Prof. Dr. Tschirch von der Fakultät angenommen und mit dem Imprimatur versehen.

Der Dekan der philosoph. Fahultät:
Prof. Dr. Kostanecki.

Bern, den 27. Juni 1896.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe der Jahre 1895/96 im pharmaceutischen Institut der Universität Bern, wo ich während dieser Zeit als Assistent thätig war, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Tschirch

für seine zahlreichen Ratschläge und seine freundliche Mithülfe namentlich auch bei der schwierigen Beschaffung des Materials, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153513_0113

Einleitung.

Im Anschluss an die ebenfalls im pharmaceutischen Institut der Universität Bern ausgeführte Trogsche Arbeit über den Perubalsam und seine Entstehung, wo Trog[1] auch die unverletzte Rinde von Myroxylon Pereiræ auf ihre Bestandteile prüfte, schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, auch die Früchte desselben Baumes vom gleichen Gesichtspunkte aus einer genauen chemischen und mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen, um so mehr, als diese Früchte einen in Centralamerika medizinisch verwendeten Balsam, den sog. weissen Perubalsam lieferten oder noch liefern, sowie auch eine Tinktur[2], und dieser Balsam resp. seine Entstehung und Gewinnung Gegenstand der lebhaftesten Kontroversen und Diskussionen in der pharmaceutischen Litteratur geworden ist. Leider ist dieser Balsam selbst nicht oder wenigstens nur in unbedeutenden Quantitäten in den europäischen Handel gelangt, ein Umstand, durch den die vorliegende Untersuchung bedeutend erschwert wurde. Einige kleine

[1] Archiv d. Pharm. 1894.

[2] Jahresber. der Pharmacie 1850 pag. 61:

«Balsamito (= Essencia Tinturado del Balsamo Virgen) bildet eine im Distrikt San Salvador mit Rhum aus den von den Flügeln befreiten Früchten von Myrosperm. pubesc. (einer mit Myrox. Pereiræ nahe verwandten Species) bereitete Tinktur, die in ganz Centralamerika grosses Ansehn geniesst.»

Proben weissen Balsams verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Herren Prof. Vogl in Wien und Dr. Peckolt in Rio de Janeiro, Proben, deren geringe Menge allerdings eine eingehende Untersuchung nicht zuliessen, die aber doch wertvolles Vergleichsmaterial boten. Es sei mir denn auch gestattet, den genannten Herren für die gütige Überlassung der so seltenen Proben meinen besten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Da also der echte weisse Balsam trotz aller Bemühungen in bemerkenswerten Quantitäten nicht zu erlangen war, so versuchte ich, denselben resp. seine Bestandteile direkt aus den Früchten selbst darzustellen. Auf diese Weise war ich absolut sicher, Produkte von durchaus unzweifelhafter Herkunft unter den Händen zu haben. Herr Prof. Dr. Tschirch war so freundlich, mir von seinen in den Kulturen von Buitenzorg auf Java selbst gesammelten Früchten einen Teil zur Untersuchung zu überlassen, ein anderer Teil wurde mir aus Java selbst zugeschickt, so dass ich im ganzen ca. 2 kg. besass.

Diese Früchte stimmen in allen Einzelheiten mit der von Bentley und Trimen[1] gegebenen Abbildung und Beschreibung überein. Es heisst dort: «Die Frucht ist $3^1/_2$ bis 4 Zoll lang, nicht aufspringend, mit einer einsamigen Höhlung versehen, der Stiel ungefähr $^1/_2$ Zoll lang, rundlich, dann seitlich zusammengepresst und sich fortwährend bis zur Samenhöhlung erweiternd, an beiden Enden (aber hauptsächlich am Bauchende) von einem dicken, lederigen, steifen, glatten Flügel begrenzt, der beim Stielende am schmälsten und rund um die Samenhöhlung herum fortgesetzt ist bis zu der auf der Bauchseite liegenden Spitze, die die Stellung des Griffels markiert (to the apiculus marking the position of the style on the ventral side); der ganze Umriss der Hülse ist sichelförmig, Farbe hellbraun —

[1] Medicinal Plants Vol. II p. 83.

orange; das Pericarp ist ziemlich lose und schwammig, äusserlich gerunzelt; mit zwei grossen Behältern, die mit flüssigem Harz gefüllt sind und deren je einer auf einer Seite der Samenhöhlung liegt. Nur ein Same (seed solitary)[1], nierenförmig, mit einer kleinen Radicula, und grossen, gewölbten, glatten Cotyledonen, ohne Endosperm.»

Pereira[2] beschreibt diese Frucht in einer Zeit, wo in Bezug auf die Synonymik des Genus Toluifera eine arge Konfusion herrschte, unter dem Namen «Myrospermum of Sonsonate», und gibt davon Abbildungen, die mit denjenigen in Bentley und Trimen vollständig übereinstimmen. Er teilt ferner mit, dass diese Früchte zur Bereitung des weissen Perubalsams benutzt werden.

Wie widersprechend und konfus seinerzeit die Berichte über Herkunft und Gewinnung des weissen Perubalsams, sowie über die Früchte selbst waren, ist aus folgenden Angaben ersichtlich:

Recluz[3] teilt eine von dem in Centralamerika reisenden Franzosen Sallé erhaltene Nachricht mit, worin erklärt wird, dass aller im Handel befindliche Perubalsam aus den Früchten und nicht aus der Stammrinde von Myroxylonarten gewonnen werde. Die Beschreibung des auf diese Weise erhaltenen Balsams stimmt dann allerdings auf den weissen Perubalsam, mit Ausnahme der Farbe, die nach Sallé dunkelbraun sein soll.

Guibourt[4] teilt die Vermutung von Ruiz, dass Tolubalsam und weisser Perubalsam identisch seien. Er sagt:

---

[1] Diese Angabe ist dahin zu berichtigen, dass bisweilen (allerdings selten) zwei Samen, jeder in einer besondern Höhlung, in derselben Frucht ausgebildet sind.

[2] Pharm. Journ. and transact. 1850 51, 280 ff.

[3] Journ. de pharm. et de chim. XVI, 114.

[4] Journ. de pharm. et de chim. XVII, 81.

«Bals. peruv. alb. fliesst aus in die Rinde gemachten Einschnitten. In Calebassen aufgefangen, erhärtet er bald und bildet den Balsamum peruv. album siccum (= Opobalsamum sicc.)» Guibourt nennt ihn auch «weissen trockenen Tolubalsam».

Dorat[1] berichtet über den «Balsamo blanco» «einen feinen Balsam, der aus den zerkleinerten Früchten durch Auskochen gewonnen werde».

Wyss[2] sagt: «Die Samen» enthalten eine minime Menge eines gelben Harzes, welches mit Alkohol ausgezogen, im Lande der Heimat in den Apotheken als Balsamito oder Balsamo catolico verkauft wird».

Die folgenden Autoren kommen der Wahrheit offenbar schon näher. In Bentley und Trimen z. B.[3] heisst es: Aus den Früchten (fruits) des Perubalsambaumes wird, nachdem man die faserigen Teile des Epicarps und Mesocarps entfernt hat, durch kaltes Auspressen eine balsamische Substanz gewonnen. Sie wird «Balsamo blanco» genannt und stellt gleich nach der Bereitung eine gelbe, halbflüssige, ein wenig körnige (granular) Substanz dar, welche sich bei längerem Stehen in eine weissliche, undurchsichtige, krystallinische, harzige untere und eine obere, durchsichtige, mehr flüssige Schicht trennt. Sein Geruch ist nicht gerade angenehm, und mit demjenigen von Melilotus vergleichbar.

In Übereinstimmung mit Obigem sagt Pereira[4]: «Der weisse Perubalsam besteht wahrscheinlich aus zwei verschiedenen Substanzen: 1) der im Pericarp enthaltenen ölig-harzigen Substanz, 2) der fettigen und andern Bestandteile des Samens».

---

[1] Jahresber. d. Pharm. 1863 p. 61.
[2] Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1878 p. 220.
[3] Medicinal Plants. Vol. II, 83.
[4] Pharm. Journ. and transact. 1850 51, 286.

Wazsewiez[1], ein Augenzeuge bei der Bereitung des weissen Perubalsams, schreibt: «Die Früchte werden mit den Fingern von den Flügeln, dem Epicarp, den faserigen und holzigen Bestandteilen des Mesocarps befreit, der Fruchtkern dann kalt ausgepresst und der so erhaltene Balsam in kugelige irdene Büchsen verschlossen, die mit Matten umgeben, versandt werden. Dieser Balsam ist halbflüssig oder weich, im Aussehen sehr ähnlich dem amerikanischen oder Bordeauxterpentin. Er ist körnig von darin abgeschiedenen Harzkrystallen. Beim ruhigen Stehen trennt er sich in zwei Schichten. Mit rektifiziertem Spiritus behandelt, teilt er sich in drei Schichten: a) eine weiche, weisse Masse, die sich zu Boden setzt; b) eine gelbe, ölige Flüssigkeit, in der Mitte; und c) eine obenaufschwimmende spirituöse Flüssigkeit». Diese Beschreibung kommt wohl dem wahren Sachverhalt am nächsten; man kann sich in der That leicht die Vorstellung machen, dass die sich zu Boden setzende weisse Masse einerseits aus dem Fett der Samen, anderseits aus dem im Harze enthaltenen und durch Alkohol abscheidbaren, von mir und auch von Rother[2] beschriebenen weissen Körper bestehe, und dass die in der Mitte sich befindliche gelbe ölige Flüssigkeit eine Auflösung des Harzes in Alkohol (die wirklich ölartiges Aussehen besitzt) sei, und dass endlich die obenaufschwimmende spirituöse Flüssigkeit überschüssiger Alkohol sei (Alkohol löst nur einen sehr kleinen Teil des Balsams).

Die neueste und von allen andern Autoren abweichende Erklärung gibt Peckolt[3]: «Die Schoten haben an dem sich verdickenden Ende eine Drüse, welche mit einigen Tropfen eines sehr angenehm aromatisch riechenden harzartigen

[1] Jahresber. d. Pharm. 1850 p. 60.
[2] Pharmac. Journ. and transact. 1884/85 pag. 244.
[3] Zeitschr. des österr. Apoth.-Vereins 1879 pag. 50.

Öles gefüllt ist, das von den Indianern mit der grössten Sorgfalt in die kleinen Nüsse der Cocos flexuosa gefüllt und unter der Bezeichnung «anguay do Guarani» sehr geschätzt wird. Die Portugiesen nannten denselben «Balsamo de Espirito Santo» (Heiliggeistbalsam)». Peckolt sagt indessen später[1] selbst: ... «hätte ich gerne die balsamische Flüssigkeit der Drüsen noch gesammelt, um sie mit dem sog. Balsamo de Espirito Santo zu vergleichen, da ich über den Ursprung desselben doch noch einige Zweifel hege».

Leroy[2] untersuchte die Samen der Früchte und fand, dass wenn man dieselben mit Weingeist ausziehe, man eine wenig gefärbte Tinktur erhalte, welche bei langsamem Verdunsten einen Rückstand von nadelförmigen Krystallen und eine ölige, wie Cumarin riechende Materie gebe. Die Krystalle haben alle Eigenschaften der aus den Tonkabohnen gewonnenen kryst. Substanz und scheinen auch in ihrer Krystallform mit dem Cumarin übereinzustimmen.

Das von Lojander[3] erwähnte Vorkommen von Cumarin in den Früchten von Myroxylon ist nur ein Referat über obige Arbeit von Leroy.

Rother[4] hat die Früchte des Perubalsambaumes ebenfalls studiert. Er erhielt aus den gepulverten Samen durch Extraktion mit verdünntem Alkohol ungefähr 2 % Cumarin (das er jedoch nicht analysierte). Aus den Hülsen erhielt er ein durchscheinendes Weichharz von grosser Bitterkeit und Schärfe, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; ausserdem noch eine in Alkohol

[1] Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 1879 pag 53.

[2] Journ. de pharm. et de chim. IIIe série, Tome XI pag. 37.

[3] Schimmelscher Handelsbericht April 1889 pag. 46 und auch «Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine, August 1887».

[4] Pharmac. Journ. and transact. 1884,85 p. 244.

unlösliche, weisse Substanz, anscheinend von Wachskonsistenz.

Nach den citierten Berichten von Recluz, Dorat, Bentley-Trimen, Wazsewiez u. a. erscheint es zweifellos, dass der echte weisse Perubalsam weder aus den Samen allein, noch aus den von den Samen befreiten Hülsen allein gewonnen wird, sondern ein aus Hülsen und Samen durch Auspressen bereitetes Produkt darstellt und mithin eine Mischung von dem aus den Harzbehältern stammenden Harz, dem von der Oberfläche der Samen herstammenden Cumarin und dem aus den Samen selbst stammenden Fett bildet. Diese Annahme steht auch im Einklang mit einer Angabe von Pereira[1], worin es heist: «Der Kern der Frucht besteht aus einem Teil des Mesocarps, dem Endocarpium und dem eigentlichen Samen; diese Teile werden gepresst, und so wird eine Mischung des im Samen befindlichen fetten Öles, und des öligharzigen Bestandteils, der sich im Pericarp der Frucht befindet, erhalten».

Pereira hat einmal 20 Pfund von diesem Balsam erhalten. Davon hat Stenhouse[2] einen Teil untersucht. Er beschreibt ihn folgendermassen: «Er ist gegen Lakmus neutral, von melilotähnlichem Geruch. In Weingeist löst sich ein Teil und wenn man die Lösung 12 Stunden stehen lässt, so scheiden sich grosse weisse Krystalle (von 1 Zoll und mehr Länge) ab, sie schmelzen bis 115° und besitzen die Formel $C_{48}H_{35}O_6$[3]. Stenhouse nennt diese Substanz Myroxocarpin, ein indifferentes Harz. Es ist besonders ausgezeichnet durch seine grosse chemische

[1] Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. 77 (1851) pag. 306 ff.

[2] Pharmac. Journ. and transact. X 290.

[3] Dies ist, entgegen verschiedenen andern, in die Litteratur übergegangenen Formeln, die von Stenhouse in der Originalarbeit über Myroxocarpin angegebene.

Indifferenz und durch sein enormes Krystallisationsvermögen. Der von Stenhouse untersuchte Balsam enthielt 6 % davon.

Weder Leroy, noch Rother, noch Peckolt, noch der Verfasser, haben übrigens dieses Myroxocarpin erhalten. Wenn es wirklich in den Hülsen in so grossen Quantitäten (6 % des Balsams) enthalten und auf so einfache Weise (nur durch Digestion mit Alkohol) erhältlich wäre, so könnte es gewiss, zumal es durch aussergewöhnliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sein soll, den genannten Autoren nicht entgangen sein. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass Stenhouse irgend ein anderes Produkt als den aus Hülsen gewonnenen Balsam unter den Händen gehabt hat. Und wenn Flückiger[1] ebenfalls mitteilt, Myroxocarpin direkt erhalten zu haben, «indem er die Harzräume mit Alkohol auszog», so ist es mir zum mindesten fraglich, ob er nicht Cumarin, das sich ebenfalls durch leichte Krystallisierbarkeit auszeichnet, erhalten, aber nicht näher untersucht hat[2].

[1] Pharmacognosie 145.

[2] In einer kleinen Kollektion von Seltenheiten, die aus dem Nachlass von Prof. Flückiger stammte, fand Prof. Tschirch nach Abschluss dieser Arbeit zu unserer grossen Freude und Überraschung sowohl etwas kryst. „Myroxocarpin“ als auch ein ganz kleines Quantum weissen Balsam von Sonsonate, nach dem wir in allen Sammlungen vergeblich gesucht hatten. Beide sollen sobald als möglich zur vergleichenden Untersuchung herangezogen werden. Dies Myroxocarpin ist nicht mit Cumarin identisch.

I. Chemischer Teil.

Bei der Untersuchung der Früchte bin ich so vorgegangen, dass ich zuerst die Samen sorgfältig aus den Hülsen entfernte, um auf diese Weise schon zum voraus eine Trennung der fettigen von den harzigen Bestandteilen zu erreichen. Ich untersuchte dann die Samen und die Hülsen getrennt von einander, indem ich beide je zuerst mit Alkohol und dann mit Äther behandelte.

A. Die Samen.

Sie sind, im Gegensatz zu den Samen anderer Myroxylonspecies[1] rundlich, nierenförmig, in der Grösse von ½ bis 1 cm variierend. Die Cotyledonen besitzen rein weisse Farbe. Schon bei oberflächlicher Prüfung der Samen, die einen intensiven Geruch nach Cumarin verbreiteten, war mir aufgefallen, dass an der Oberfläche der bräunlichen Samenschale oft sehr wohlausgebildete Krystalle sich zeigten. Die Samen wurden deshalb mit heissem Alkohol abgespült. Der Alkohol hinterliess beim langsamen Verdunsten eine hellgelblich ge-

[1] Hanausek (Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 1878 p. 353) sagt, dass z. B. Myrosperm. frutescens linsenähnliche, plattgedrückte Samen besitze, deren Samenlappen rotbraun gefärbt seien.

färbte, schmierige Masse, in welcher grosse Krystallnadeln in ziemlicher Menge eingebettet waren. Das Ganze wurde mit heissem Wasser, worin sich die Krystalle lösten, verdünnt. Das milchig-weisse Filtrat wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, es schieden sich grosse Krystalle aus, die mit anhaftenden klebrigen Substanzen noch verunreinigt waren. Alles wurde deshalb mit wenig Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich die Krystalle an den Wänden des Becherglases ziemlich rein ab. Sie wurden von der stark fetthaltigen Mutterlauge getrennt, noch mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren rein weiss, schmolzen bei 67 ° und rochen sehr stark nach Cumarin. Wurden sie mit Ätzkali geschmolzen, die Schmelze in H_2SO_4 gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, so entstand Violettfärbung, es hatte sich also Salicylsäure gebildet. Auch die übrigen Reaktionen, Löslichkeitsverhältnisse etc. stimmten auf Cumarin.

I. 0,2743 gr im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben 0,7424 gr CO_2 und 0,1044 gr H_2O.

II. 0,2180 gr ergaben 0,5922 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	Für die Formel $C_9 H_6 O_2$
C = 73,814 %	74,086 %	C = 73,972
H = 4,228 %	4,240 %	H = 4,109.

Die vorliegende Substanz war also Cumarin. Ich erhielt aus den Samen ca. 1 % davon.

In zweiter Linie untersuchte ich das Fett der Samen, da dasselbe ja einen Bestandteil des echten weissen Perubalsams ausmacht. Das Fett wurde am Rückflusskühler mit siedendem Äther aus den fein gepulverten Samen ausgezogen, und stellte eine weiche, bei Zimmertemperatur halbflüssige, ziemlich rein weisse, schon über 0 ° erstarrende Masse dar. Sie wurde mit wässerigen Kalihydrat

verseift, der graue Seifenleim in Wasser gelöst und filtriert. Auf dem Filter blieb nichts zurück, also waren keine unverseiften Bestandteile vorhanden.

Prüfung auf Schwefel[1]. Bei der Verseifung musste sich, wenn Schwefel anwesend war, Schwefelkalium bilden. Auf Zusatz von Bleilösung entstand jedoch keine Schwarz- oder Braunfärbung, also war kein Schwefel vorhanden.

Die wässerige Seifenlösung wurde dann, um das Glycerin und verunreinigende Substanzen zu entfernen, mehrmals mit NaCl ausgesalzen, bis der sich abscheidende Seifenkuchen ganz weiss war. Hierauf wurde die Seife an der Luft getrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die Fettsäuren in Freiheit zu setzen, erwärmt, bis die Fettschicht klar obenaufschwamm, erstarren gelassen, mehrmals mit heissem Wasser umgeschmolzen, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Die so erhaltenen Fettsäuren stellten eine fast schneeweisse, ziemlich feste, geruchlose Masse dar, die, wie ich mich durch Destillation überzeugte, keine flüchtigen Fettsäuren enthielt.

Prüfung auf flüssige Fettsäuren. Das Fettsäuregemisch wurde auf dem Wasserbad vom Wasser befreit, dann nach der Methode von Oudemans[2] mit einem Überschuss von Natroncarbonat auf dem Wasserbad getrocknet; der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht (sämtliche Fettsäuren gehen als Natronseifen in Lösung), heiss filtriert, das Filtrat mit neutralem Bleiacetat versetzt, die Bleisalze abfiltriert und getrocknet. Dann wurden sie mit absolutem Äther behandelt, wobei nur die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren in Lösung gehen. Zur Prüfung, ob vielleicht nur ölsaures Blei in den Äther gegangen sei, wurde ein

[1] Nach Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten.
[2] Journal für pr. Chemie 99, 407.

kleiner Teil der Äther-Lösung verdunstet, und mit dem Rückstand nach Benedikt[1] eine Bleibestimmung gemacht. Ich erhielt aus 0,524 gr der Substanz 0,195 $PbSO_4$. Aus der gleichen Menge berechnet sich für ölsaures Blei 0,2059 $PbSO_4$ (Differenz 0,0109 $PbSO_4$). In dem Fette sind also ausser Ölsäure keine andern ungesättigten Fettsäuren vorhanden. Zu besserer Aufbewahrung führte ich das ölsaure Blei in ölsauren Baryt über, indem ich die ätherische Lösung desselben mit Salzsäure zerlegte, das Chlorblei abfiltrierte, den Äther verdunsten liess, die resultierende Ölsäure in NH_3 löste (wobei sich zuerst eine durchsichtige, dem Aussehen nach von ungeronnenem Hühnereiweiss nicht zu unterscheidende Gallerte bildete, die sich in mehr NH_3 löste), aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbaryum fällte, das Baryumsalz in heissem Alkohol löste und auskrystallisieren liess.

Das Gemisch der neutralen Bleisalze der festen Fettsäuren, die nach der Oudemansschen Methode nicht in Äther gingen, wurde mit heisser verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die festen Fettsäuren nach dem Erkalten als Kuchen abgehoben, mehrmals mit warmem Wasser umgeschmolzen, in heissem Alhohol gelöst und mit alkoholischem Baryumacetat partiell gefällt. Ich erhielt 9 Fällungen. Die erste Fällung, mit HCl zerlegt, mit warmem Wasser umgeschmolzen und getrocknet, zeigte den Schmelzpunkt zwischen 68 und 69°, war also Stearinsäure; die letzte Fällung gleicherweise behandelt, schmolz bei 62°, war also reine Palmitinsäure. Die dazwischen liegenden Fällungen, offenbar Gemische, zeigten ganz differente Schmelzpunkte (48°, 55°, 60°).

Das Fett der Samen von Myroxylon Pereiræ besteht demnach aus einem Gemisch der Glycerinester der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure.

[1] Analyse der Fette und Wachsarten pag. 92.

HCN war nach geeigneter Behandlung mit H_2O (um etwa amygdalinhaltige Körper zu zerlegen), in dem Auszuge der Samen durch keine der bekannten Methoden nachzuweisen, trotzdem ich dessen Geruch wahrzunehmen glaubte. Nachträglich fand ich in Husemann-Hilger[1] eine Notiz, wonach Cumarin oft einen bittermandelartigen Geruch besitzen soll. Cumarin war übrigens im Fett der gepulverten Samen nicht mehr nachzuweisen, ein Beweis, dass es wirklich nur an der Oberfläche derselben vorkommt.

B. Die Hülsen.

Die von den Samen sorgfältig befreiten Hülsen wurden grob gepulvert und successive mit Alkohol, Äther, Wasser und Petroläther extrahiert.

I. Der alkoholische Auszug, durch sehr lange andauerndes Kochen am Rückflusskühler erhalten (die vollständige Extraktion dauerte zwei Monate lang), stellte eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit von neutraler Reaktion und dem charakteristischen Geruch der Droge dar. Der Alkohol hatte 26% vom Gewichte der trockenen Hülsen aufgenommen. Die heiss filtrierten Auszüge (namentlich die ersten) liessen jedesmal beim Erkalten einen flockigen weisslichen Körper fallen, der wachsähnliche Konsistenz und Aussehen besass. Ich glaubte es anfänglich mit dem von Stenhouse beschriebenen Myroxocarpin zu thun zu haben, überzeugte mich jedoch bald von der Unrichtigkeit dieser Ansicht. Er färbte sich nämlich beim Abfiltrieren sofort rötlich, zeigte nicht die Löslichkeitsverhältnisse des Myroxocarpins und war auf keine Weise krystallisiert zu erhalten. Bei der Prüfung erwies er sich nicht als Cholesterin. Er wurde so oft in heissem

[1] Pflanzenstoffe II, p. 1038.

absolutem Alkohol gelöst, bis der nach der durch Abkühlung erfolgten Abscheidung des Myroxocerins abfiltrierte Alkohol farblos war und beim Verdunsten keinen Rückstand mehr gab. Nach sorgfältigem Trocknen bildete der Körper ein rötliches, beim Reiben stark elektrisches, bei 75° schmelzendes, geruch- und geschmackloses, nur in heissem Alkohol, Chloroform und Schwefelsäure lösliches Pulver. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, und zeigte bei der spektralanalytischen Untersuchung kein besonderes Band. Die Ausbeute aus dem etwa 400,0 gr betragenden alkoholischen Extrakt war 1,21 gr. Schwefel oder Stickstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

I. 0,1333 Substanz, im Sauerstoffstrom verbrannt, ergab 0,390 gr CO_2 und 0,1348 gr H_2O.

II. 0,1191 Substanz ergab 0,3498 gr CO_2 und 0,1208 gr H_2O.

Gefunden:		Berechet:
I.	II.	Für die Formel $C_{12}H_{20}O$.
C = 79,790 %	80,100 %	C = 80,000 %
H = 11,236 %	11,269 %	H = 11,111 %

Diesem wachsähnlichen Körper, dem ich den Namen Myroxocerin gebe, würde also die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ zukommen.

Prüfung auf Cumarin. Da Cumarin in Alkohol leicht löslich ist, so hätte es sich, wenn es in dem Balsam der Hülsen auch vorkommen würde, im alkoholischen Auszug finden müssen. Ich liess daher von einem Teil des letzteren den Alkohol verdunsten, zog den Rückstand auf dem Wasserbad mehrmals mit heissem Wasser aus und schüttelte das von Gerbstoffen etc. braun gefärbte Wasser mit Äther aus. Der Äther hinterliess beim Verdunsten keine Spur von Cumarin, also ist dessen Vorkommen wirklich auf die Samen beschränkt, und damit ist ein weiterer Anhaltspunkt gewonnen für die Annahme, dass der weisse Perubalsam, der ja stark nach

Cumarin riechen soll, ein aus den Samen und den Hülsen bereitetes Produkt ist.

Auch Zimmtsäure oder Benzoësäure hätten sich, wenn sie in den Früchten vorkämen, im obigen ätherischen Auszug finden müssen, im Rückstand war aber von Krystallen nichts zu sehen und auch keine saure Reaktion zu konstatieren.

Aus einem Teil des alkoholischen Auszuges versuchte ich das von Peckolt[1] aus dem alkohol. Auszuge von Holz und Rinde von Myroxylon peruif. in seidenglänzenden Nadeln dargestellte «Myroxylin»[2] zu erhalten. Ich erhielt schön ausgebildete Krystallnadeln, drusenförmig angeordnet, die aber auf Platinblech nicht flüchtig waren, und sich bei der Prüfung als aus Calciumsalzen bestehend erwiesen.

Prüfung auf Aldehyde (Vanillin). Da im Perubalsam von Schmidt[3] und auch von Trog[4] Vanillin nachgewiesen war und ferner von Husemann-Hilger[5] angegeben wird, der weisse Perubalsam rieche nach Vanille und Steinklee, so prüfte ich nach der Bisulfitmethode und nach den von Lüdy[6] speziell hiefür angegebenen Vorschriften auf Aldehyde, konnte jedoch nach Abdunsten des Äthers weder Krystalle finden noch Geruch nach Vanillin wahrnehmen.

Von dem alkoholischen Auszug wurde der Alkohol abgezogen und der Rückstand mit heissem Wasser be-

[1] Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 1879, p. 146.

[2] Der Name Myroxylin wurde schon früher von Richter (J. pr. Chem. [1] 13, p. 167) für einen aus dem Perubalsam erhaltenen talgähnlichen, blumenkohlähnlich krystallisierenden Körper, der durch Verseifung Myroxylinsäure und Harz gab, gebraucht.

[3] Jahresber. Chem. 1885 p. 324.

[4] Archiv d. Pharm. 1894.

[5] Pflanzenstoffe II p. 1065.

[6] Studien über Benzoë, Dissert. Bern 1893.

handelt, um die gerbstoff- und zuckerartigen Bestandteile von den harzigen zu trennen. Der wässerige Auszug war dunkelbraun gefärbt und gab mit Eisenchlorid schwarze Fällungen. Nach Abdunsten des Wassers blieben etwa 100,0 gr Extrakt zurück. Dieses konnte erst nach mehrmonatlicher Unterbrechung wieder zur Untersuchung gezogen werden. Nach dieser Zeit war das Extrakt in H_2O nicht mehr vollständig löslich, was wohl der Bildung von Phlobaphenen zuzuschreiben ist. In der That zeigte der in Wasser unlöslich gewordene Teil Phlobaphenreaktionen: Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol und ammoniakhaltigem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit prachtvoll karminroter Farbe. Diese Lösung wurde nach der von Tschirch[1] angegebenen Methode spektralanalytisch untersucht, und dabei ergab sich folgendes: Sehr verdünnte Lösungen, die im durchfallenden Licht hellrosa erscheinen, zeigen ein mattes Band bei $\lambda = 0{,}500\ \mu$ und ein dunkleres sehr deutliches Band zwischen $\lambda = 0{,}540 - 0{,}575\ \mu$. Sie absorbieren Violett. Bei Erhöhung der Schichtendicke bez. der Konzentration verschmilzt das Band um 0,500 μ durch einen leichten Schatten mit der Endabsorption, welcher Schatten sich auch bis zu dem Bande im Gelb-Grün fortsetzt. Letzteres liegt nunmehr, undeutlich begrenzt, aber dunkel erscheinend, zwischen 0,540 und 0,575, also an der gleichen Stelle und kaum verbreitert. Bei Öffnung des Spaltes kann man konstatieren, dass Grün und Blau, obwohl stark geschwächt, durchgelassen werden. Die Lösung erscheint im durchfallenden Licht lebhaft gelbrot. Bei weiterer Steigerung der Schichtendicke verbreitert sich das Band im Grün nur wenig gegen das rote Ende, verschwimmt aber durch einen Schatten mit der gegen Rot vorrückenden Endabsorption des Blau und Violett, so dass bei weiterer

[1] Archiv der Pharm. 1884 pag. 136.

Steigerung der Schichtendicke nunmehr eine vollständige Absorption des Grün, Blau und Violett, sowie des Gelb von 0,590 an sichtbar ist.

Dicke Schichten, die im durchfallenden Licht tief bordeauxrot erscheinen, lassen nur Rot von 0,600—0,680 durch.

Der in H_2O gelöste Teil wurde nun nach Abfiltrieren der Phlobaphene behufs Abscheidung der Gerbstoffe zuerst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat versetzt. Auf Zusatz von neutralem Bleiacetat entstand ein starker Niederschlag, ebenso durch Kupferacetat; und zwar waren die aus gleichen Volumina der Lösung durch Bleiacetat und Kupferacetat entstehenden Fällungen, wie ich durch einen quantitativen Versuch feststellte, im Gewicht nahezu übereinstimmend, woraus man nach Dragendorff[1] mit ziemlicher Sicherheit schliessen kann, dass der durch neutrales Bleiacetat entstehende Niederschlag nur aus gerbsaurem Blei besteht. (In vielen Fällen werden durch neutrales Bleiacetat auch Bitterstoffe, Pflanzensäuren etc. gefällt.)

Der Bleiniederschlag (gerbsaures Blei) wurde, um einer bei diesen Niederschlägen sehr leicht eintretenden Zersetzung vorzubeugen, durch Dekantation möglichst rasch ausgewaschen, dann noch feucht in Alkohol suspendiert, mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und nach dem Vorschlage von Dragendorff[2] mit Essigäther zu reinigen versucht. Zu diesem Zwecke wurde die wässerige Lösung mit Chlornatrium versetzt und dann mit Essigäther ausgeschüttelt. Der nach Verdunsten des Essigäthers (der hell-

[1] Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen p. 36.
[2] Pflanzenanalyse p. 161.

braun gefärbt war) bleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und auf Gerbsäure geprüft, gab jedoch keine Gerbsäurereaktion. Der Gerbstoff gehört also zu derjenigen Klasse von Gerbstoffen, die nicht in Essigäther gehen. Da der Essigäther aber braun gefärbt war, hatte er also färbende oder verunreinigende Substanzen aufgenommen und war der Gerbstoff doch auf diese Weise als indirekt gereinigt zu betrachten. Die Na Cl-haltige Flüssigkeit wurde deshalb zur Trockne verdampft, der Rückstand (Na Cl + Gerbstoff) mit Alkohol ausgezogen, der Alkokol verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Gerbstofflösung färbte sich mit Eisenchlorid grün. Der Gerbstoff gehörte also zu den eisengrünenden. Sie fällte Leimlösung und Alkaloide und gab mit Kaliummono- und -bichromat Rotbraunfärbung.

Die vom gerbsauren Blei abfiltrierte Lösung wurde mit basischem Bleiacetat versetzt, worauf sich ein voluminöser gelber Niederschlag abschied. Ich teilte ihn in zwei Teile, suspendierte den einen in Alkohol, den andern in Wasser, entbleite die alkoholische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und die wässerige mit Schwefelsäure. Weder im einen noch im andern Anteil gelang es mir jedoch, ein Glycosid oder etwas ähnliches zu finden, trotzdem ich die wässerige Lösung mit Chloroform, Äther, Essigäther (+ Na Cl) ausschüttelte. Beide lieferten beim langsamen Verdunsten eine kleine Menge eines braunen, schmierigen Rückstandes, der, mit H_2O verdünnt, Fehlingsche Lösung reduzierte.

Das Filtrat vom basisch-essigsauren Bleiniederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Auch nach längerem Stehen krystallisierte jedoch nichts aus. Die Lösung reduzierte sowohl Fehlingsche als Nylandersche Lösung sofort, war also zuckerhaltig. Einen Teil der Lösung verarbeitete ich nach der von

Schulze[1] angegebenen Methode der Zuckerreinigung mit Strontianhydrat, einer Methode, die für Rohrzucker vorzügliche Resultate liefert, hier jedoch ohne Ergebnis blieb, da eben kein Rohrzucker vorlag. Die untersuchte Zuckerart erwies sich vielmehr durch ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, durch die Gährungsprobe und durch ihr Verhalten zum polarisierten Licht (Rechtsdrehung) als Glukose.

In einigen tropischen Pflanzen (z. B. Basanacantha spinosa) wurde von Peckolt und Grützner[2] und zwar in dem mit neutralem und basischem Bleiacetat behandelten wässerigen Auszug Mannit gefunden. Die Früchte von Myroxylon Pereiræ erwiesen sich als nicht mannithaltig.

Der nach der Behandlung mit heissem Wasser unlöslich zurückbleibende Rückstand des alkoholischen Auszuges wurde in Äther aufgenommen. Er enthält die harzigen Bestandteile der Früchte. Die ätherische Lösung wurde behufs vollständiger Entfernung der gerbstoff- und zuckerhaltigen Substanzen noch mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Kleine Mengen dieser Substanzen, die bei der vorigen Behandlung mit Wasser nicht entfernt worden waren, wurden so noch beseitigt. Dann wurde der Äther abgezogen und es resultierten ca. 70,0 gr einer braunen, klebrigen, harzigen Substanz. Dieser Rückstand konnte durch Behandeln mit Kalihydratlösung in zwei Teile, einer kalilöslichen und einen in KOH unlöslichen Teil getrennt werden. 1 %ige Kalilauge erwies sich für die Trennung als am günstigsten. Der in KOH unlösliche Teil wurde vorläufig beiseite gestellt. (Siehe später bei Myroxoresen.)

Das in 1 %igem Kalihydrat lösliche Harz wurde mit verdünnter Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie. Bd. XX, Heft 6 (29. Mai 1895.
[2] Archiv d. Pharmacie 1895 p. 3.

gefällt und das fein verteilt ausfallende Harz abfiltriert, welche Operation so lange wiederholt wurde, bis das anfangs gelb gefärbte schwefelsaure Filtrat farblos war. Die ersten Filtrate wurden mit Äther ausgeschüttelt, lieferten jedoch keine bemerkenswerten Produkte. Dann wurde das Harz wieder in 1 % KOH gelöst und die Lösung mit ganz konzentriertem 50 %igen KOH versetzt. Der grösste Teil des Harzes fiel als weicher, glänzend-dunkelbrauner Klumpen aus, während das Filtrat sehr stark grün fluorescierte. Es wurde mit H_2SO_4 übersättigt und liess dabei eine im Vergleich zu dem in konzentriertem KOH unlöslichen Teile sehr kleine Menge eines bräunlichen Harzes fallen, dem ich keine weitere Beachtung schenkte.

Dem in konzentrierten KOH unlöslichen Harz konnte durch siedenden Petroläther ein harzartiger brauner und ein krystallisierter weisser Bestandteil entzogen werden. Wurde es nämlich am Rückflusskühler längere Zeit mit Petroläther ausgezogen, so setzten die heissen Filtrate beim Erkalten einen an den Wänden des Glaskolbens fest haftenden krystallinischen Niederschlag ab, der mit kaltem Petroläther nachgewaschen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Körper, den ich wegen einer später zu erwähnenden Eigenschaft Myroxofluorin genannt habe, krystallisiert in weissen Blättchen. Ich habe nur etwa 0,5 gr davon erhalten. Er schmilzt bei 144°, ist in Eisessig, Aceton, Chloroform, absolutem Alkohol löslich, in heissem Wasser, Toluol, Benzol, verdünnter und konzentrierter Salzsäure unlöslich, in konzentrierter Salpetersäure in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung durch Wasserzusatz weiss-flockig wieder aus. In Alkalien ist er nur in der Wärme löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Die Lösung in Alkohol reagiert neutral. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb und fluoresciert so stark grün, dass die Intensität der Fluorescenz derjenigen einer konzentrierten Fluoresceinlösung nicht im mindesten nachsteht. Dieser Körper ist jedenfalls als die Ursache der im Verlauf dieser Untersuchung überall angetroffenen grünen Fluorescenz zu betrachten. Indessen zeigte sich bei der spektralanalytischen Untersuchung kein besonderes Absorptionsband. Stickstoff konnte ich in diesem Körper nicht nachweisen. Da die erhaltene Menge Myroxofluorin zu gering war, um Versuche damit anzustellen, die über die chemische Natur dieses Körpers hätten Aufschluss geben können, so führte ich wenigstens die Elementaranalyse aus.

I. 0,1296 gr Substanz gaben 0,3290 gr CO_2 und 0,1058 gr H_2O.

II. 0,1066 gr Substanz gaben 0,2698 gr CO_2 und 0,0856 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{42}H_{64}O_{10}$
C = 69,233 %	69,026	C = 69,230 %
H = 9,071 %	8,922	H = 8,791 %.

Die Zusammensetzung kann also durch die Formel $C_{42}H_{64}O_{10}$ ausgedrückt werden; das Molekulargewicht konnte ich wegen Mangel an Material nicht bestimmen.

Den durch Petroläther gleichzeitig mit dem Myroxofluorin ausgezogenen harzigen Anteil habe ich, da er nur etwa 5 gr betrug und zudem die letzten Spuren des Petroläthers so hartnäckig zurückhielt, dass er auf keine Weise trocken erhalten werden konnte, nicht genauer untersucht. Dem Aussehen nach ist er von dem in konzentriertem KOH unlöslichen Harze nicht verschieden.

Das in konzentriertem KOH unlösliche Harz stellte, frisch mit KOH gefällt, eine ganz weiche, in dünnen Schichten schellackglänzende, tiefbraune Masse dar, die schon in ganz schwachem Kali löslich war. Die

Lösung in 1 % KOH liess sich stark mit Wasser verdünnen, ohne sich zu trüben. Selbst die stark verdünnte Lösung war noch tief braunrot gefärbt. Wurde die alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so schied sich ein bräunlicher Niederschlag aus, während das Filtrat granatrot gefärbt war. Ich versuchte diesen Färbstoff in Äther aufzunehmen, aber beim Ausschütteln mit Äther entfärbte sich alles. Um das Harz in fein verteiltem Zustand zu bekommen, wurde die alkalische Lösung desselben unter Umrühren mit Schwefelsäure versetzt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen stellte es nun ein hellbraunes leichtes Pulver dar, das beim Verbrennen auf Platinblech noch geringe Spuren von Asche zeigte. Es wurde, um die Asche zu entfernen, wiederholt in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, doch ohne Erfolg. Es wurde dann getrocknet, in absolutem Äther gelöst und mit grösseren Quantitäten Wasser ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde es endlich aschefrei erhalten. Wurde es mit Wasser ausgekocht, so nahm das Wasser keine saure Reaktion an, gab auch an Äther nichts ab. In Na OH gelöst und mit Kaliumpermanganat erhitzt, trat kein Benzaldehydgeruch auf; beim längeren Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern entstand kein Sublimat. Freie flüchtige Säuren (namentlich Benzoësäure oder Zimmtsäure), die stetigen Bestandteile des gewöhnlichen Perubalsams, sind also hier nicht vorhanden. Das Harz gibt keine Resinotannolreaktionen. Es schmilzt bei 99° und ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Aceton, Essigäther, Ammoniak, verdünntem KOH, Eisessig, Schwefelsäure leicht, in Benzol schwerer löslich. Die Lösung in Eisessig wird durch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure purpurrot gefärbt.

Verseifungsversuch. Das Harz wurde in 5 % KOH gelöst und in die Lösung mehrere Tage lang Wasserdämpfe eingeleitet, während der Kolben selbst so stark erhitzt wurde, dass die Wasseransammlung nicht zu

gross wurde. Im Destillat schwammen einige farblose Öltropfen, die in Schwefelsäure sich mit purpurroter Farbe lösten. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, das sich ausscheidende Harz zeigte gleichen Schmelzpunkt und gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie vorher. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt; der beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende, sehr geringe harzartige Rückstand in Alkohol aufgenommen. Der Alkohol setzte jedoch keine Krystalle ab. Alle diese Erscheinungen zeigten, dass das in konzentriertem KOH unlösliche Harz sich nicht verseifen lässt. Auch ein gleichzeitig auf freiem Feuer ausgeführter, wochenlang andauernder Verseifungsversuch zeigte das gleiche Resultat.

Dagegen ist dieses Harz, wie ich trotz der nur kleinen mir zu Gebote stehenden Menge mit Sicherheit nachweisen konnte, acetylierbar. Der Nachweis dafür gelang mir in folgender Weise: Das acetylierte Produkt wurde gut mit Wasser ausgewaschen, dann in Äther gelöst und um die letzten Spuren von vielleicht noch anhaftender Essigsäure zu entfernen, mit einer 1 ‰igen Lösung von Natroncarbonat ausgeschüttelt. Hierauf wurde die ätherische Lösung mit Wasser ausgewaschen, der Äther verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali wieder verseift, das verseifte Produkt mit Phosphorsäure übersättigt und destilliert. Das Destillat roch deutlich nach Essigsäure und gab nach Neutralisation mit Natroncarbonat und Eindampfen die Essigsäurereaktionen mit Eisenchlorid, Alkohol und Schwefelsäure, und arseniger Säure. Ich nenne dieses Harz, das also Alkoholcharakter besitzt, Myroxol. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{40}H_{68}O_{10}$
C = 70,686 %	70,788 %	C = 70,769 %
H = 8,746 %	8,867 %	H = 8,717 %.

Das Myroxol besitzt die Zusammensetzung $C_{46}\ H_{68}\ O_{10}$.

Es blieb noch der schon früher erwähnte in 1 % KOH unlösliche Teil des alkolischen Auszuges zu untersuchen. Derselbe erwies sich als ein nicht nur in 1 % KOH, sondern in Alkalien jeder Konzentration überhaupt unlösliches Harz, und besass somit den Charakter eines Resens, welchen Namen Tschirch für diese Klasse von Harzen eingeführt hat. Ich nenne es Myroxoresen. Es ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Toluol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Äther, Eisessig und Schwefelsäure löslich, in Petroläther schwer, in Ammoniak und fixen Alkalien unlöslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist tief purpurrot und fluoresciert grün. Die Lösung in Eisessig wird durch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure purpurrot. Dieses Harz ist also in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse von dem Myroxol nur durch seine Unlöslichkeit in Alkalien verschieden.

Es wurde mit heissem Wasser behandelt, das Filtrat reagierte neutral und gab weder mit Eisenchlorid noch mit Bleiacetat Fällungen. Ein Sublimationsversuch ergab ein negatives Resultat. Ein Acetylierungsversuch zeigte, dass das Myroxoresen nicht acetylierbar ist. Bei der Kalischmelze entstanden keine bemerkenswerten Produkte. (Das Myroxoresen ist selbst gegen schmelzendes Kali sehr widerstandsfähig und wird von demselben nur zum kleinsten Teile angegriffen oder gelöst.)

Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure. Beim Eintragen des gepulverten Resens in konzentrierte Salpetersäure färbte sich der Rand der Porzellanschale an der Berührungsstelle von Säure und Porzellan schön granatrot. Diese Färbung verschwand jedoch bald wieder. Bei mässigem Erwärmen entwickelten sich massenhaft rote Dämpfe von NO_2. Ein Teil des Harzes wurde nach einiger Zeit herausgenommen und in Wasser gegossen. Es

wurde dann pulverig, gelb, spröde. Nach dem Auswaschen mit Wasser liess sich weder durch die Berlinerblauprobe noch durch die Rhodanammonprobe Stickstoff nachweisen.

Nach längerem Erhitzen mit Salpetersäure löste sich alles. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, es schieden sich gelbe Flocken aus, die sich jedoch beim Auswaschen mit viel heissem Wasser wieder lösten, so dass nicht entschieden werden konnte, ob ein Oxydations- oder Nitroprodukt vorliege. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in H_2O aufgenommen und wieder eingedampft, bis alle HNO_3 verjagt war. Der gelbe Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung reagierte sauer und war bitter. Sie färbte Wolle gelb. Mit einer heissen Lösung von Cyankalium versetzt, wurde sie braunrot. Es hatte sich also Pikrinsäure gebildet.

Bei der Verbrennung des Myroxoresens im Sauerstoffstrom ergaben 0,3044 gr Substanz 0,8550 gr CO_2 und 0,2576 gr H_2O, und 0,2712 gr Substanz 0,7596 gr CO_2 und 0,2312 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_7 H_{10} O$
C = 76,600 %	76,387	C = 76,363
H = 9,402 %	9,472	H = 9,091.

Die einfachste Formel für das Myroxoresen wäre also $C_7 H_{10} O$.

II. Der ätherische Auszug. Die mit Alkohol vollständig erschöpften gepulverten Hülsen wurden mit heissem Äther am Rückflusskühler ausgezogen. Der Äther hinterliess beim Verdunsten ein stechend (nach Essigsäure) riechendes gelbes Harz, das sich nach dem Trocknen aufs Leichteste pulvern liess, und beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Moschus entwickelte. Es war in Chloroform, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich, in Eisessig, Aceton, Petroläther, Essigäther teilweise löslich, in Alkalien unlöslich. Ich suspendierte

es in Wasser und leitete in die Flüssigkeit Wasserdämpfe. Das Destillat reagierte stark sauer und roch nach Essigsäure. Es wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand gab deutlich die Essigsäurereaktionen. Es ist indessen, da doch kaum anzunehmen ist, dass freie Essigsäure in den Früchten vorkommt, nicht unwahrscheinlich, dass diese Essigsäure durch Oxydation des im Äther spurenweise enthaltenen Alkohols entstanden war. Das ätherlösliche Harz liess sich durch Behandeln mit heissem Aceton in zwei Bestandteile trennen, einen (übrigens in sehr kleinen Mengen nur vorhandenen) schmierig-klebrigen, in Aceton löslichen, und einen fast farblosen, bei der Trennung pulverförmig zurückbleibenden, weitaus den Hauptanteil (95 %) des ätherischen Extraktes ausmachenden Teil. Derselbe war in Benzol, Toluol, Chloroform, CS_2 löslich, in Alkalien unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief orange gefärbt. Sie wurde nach der schon erwähnten Tschirchschen Versuchsanordnung spektralanalytisch untersucht. Ganz dicke Schichten lassen nur Rot durch zwischen $\lambda = 0{,}610$ und $0{,}690\ \mu$. Dickere Schichten zeigen ein undeutlich begrenztes Band zwischen $0{,}600$ und $0{,}550\ \mu$, welches durch einen Schatten mit der bei $0{,}500\ \mu$ beginnenden Endabsorption verbunden ist. Dünne Schichten absorbieren Blau und Violett.

Die mit diesem Körper angestellten Krystallisationsversuche blieben erfolglos. Stickstoff und Schwefel liessen sich nicht darin nachweisen.

I. 0,2376 gr, im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,7326 gr CO_2 und 0,2382 gr H_2O.

II. 0,2134 gr lieferten 0,6584 gr CO_2 und 0,2124 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{23}H_{36}O$
C = 84,091 %	84,144 %	C = 84,146 %
H = 11,139 %	11,059 %	H = 10,975 %.

Er besitzt also die Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O$. Ich gebe ihm den Namen Myroxin.

III. Der wässerige Auszug zeigte nichts Bemerkenswertes mehr. Ausser Gerbstoffen und etwas Pflanzenschleim wurde nichts aufgenommen.

IV. Der Petroläther-Auszug. Mehr im Hinblick auf eine in neuerer Zeit von Peckolt[1] ausgeführte Arbeit, als in der Hoffnung, im Petrolätherauszug noch etwas von Belang zu finden, habe ich die Früchte nachträglich noch mit Petroläther ausgezogen. Peckolt erhielt nämlich aus den Früchten einer ebenfalls tropischen Pflanze, der Picramnia Camboita Engl. durch Extraktion mit Petroläther einen krystallisierten Körper, den er Picramnin nannte. (Dieser Körper wurde dann nachher von Grützner[2] als Taririnsäure identifiziert). Der Petroläther nahm jedoch aus den Früchten von Myroxylon Pereiræ nichts mehr auf.

Als Anhang zu vorliegender Arbeit habe ich noch die von Herrn Prof. Vogl und Dr. Peckolt gesandten und Eingangs erwähnten Proben, soweit deren geringe Menge es erlaubte, untersucht, und teile hier die Ergebnisse mit, obgleich ich die Überzeugung habe, dass keine der beiden Proben dem echten weissen Perubalsam entspricht. Die von Peckolt gesandte Probe z. B. sicher nicht, denn sie besteht, wie Peckolt in seinem Briefe schreibt, aus dem «Balsamum naturale der «Schoten» von Myroxylon peruiferum». Unter Balsamum «naturale» versteht er das aus den Hülsen freiwillig austretende Produkt, welches mit dem Balsam selbst ebenso wenig Gemeinschaft hat, als nach den Untersuchungen von Attfield[3],

[1] Chemikerzeitung 1893, XVII, Nr. 49.
[2] Chemikerzeitung 1893, XVII, Nr. 100.
[3] Jahresber. d. Pharm. 1863 p. 61 ff.

Trog[1], Peckolt[2] und dem Verfasser (siehe gleich nachher) das aus der Rinde freiwillig austretende Produkt mit dem durch Einschnitte und Anschwälen gewonnenen gewöhnlichen schwarzen Perubalsam. Diese letztere Angabe hatte ich Gelegenheit zu bestätigen, indem mir von Dr. Peckolt gleichzeitig eine Probe dieses aus der Rinde freiwillig austretenden Balsams übersandt wurde. Da dieses Material äusserst selten und schwer zu erlangen ist, und ich ausserdem einen von Attfield übersehenen schön krystallisierten Körper daraus isolieren konnte, der im gewöhnlichen Balsam nicht vorkommt, so will ich nicht verfehlen, mit einigen Worten auf diesen Balsamum naturale zurückzukommen.

Peckolts „Balsamum naturale“ aus den Früchten[3] stellte eine schwerflüssige schwarzbraune Masse von nicht angenehmem, loheartigem Geruch dar. Ich behandelte ihn nach der von Trog[4] für den gewöhnlichen Balsam angewandten Methode, indem ich ihn in Äther löste, die ätherische Lösung mit 2 % Na OH ausschüttelte, die alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure ansäuerte, das ausfallende Harz abfiltrierte, gut mit heissem Wasser auswusch, in 12 % Na OH löste und durch Einleiten von Wasserdämpfen verseifte. Das obige salzsaure Filtrat und das Waschwasser machte ich alkalisch, engte es ziemlich ein und säuerte mit Salzsäure schwach an. Es schieden sich reichlich Krystalle aus, die abfiltriert und auf dem Filter in heissem Wasser gelöst wurden (Spuren von anhaftendem Harz blieben auf dem Filter zurück). Dann schüttelte ich die saure

[1] Archiv d. Pharm. 1894.

[2] Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 1879 p. 460.

[3] Von Dr. Peckolt persönlich in Cantagallo (Brasilien) gesammelt.

[4] Archiv d. Pharm. 1894.

wässerige Lösung mit Äther aus und reinigte die nach Verdunsten des Äthers resultierenden Krystalle mit Tierkohle. Die getrockneten Krystalle schmolzen glatt bei 120°, waren also Benzoësäure. Freie Zimmtsäure war in diesem Balsam nicht nachzuweisen. Bei der Verseifung gelang es mir dagegen nicht, Benzoësäure zu finden, doch will ich damit nicht strikte behaupten, dass solche nicht auch als Ester gebunden in dem Balsam vorkomme; die mir zur Verfügung stehende Menge Balsam war eben sehr klein. Jedenfalls aber gab das verseifte Harz keine Resinotannolreaktionen; die Verhältnisse liegen somit hier anders als beim gewöhnlichen Perubalsam sowohl als auch beim weissen Perubalsam, der keine Benzoësäure enthält.

Der von Herrn Prof. Vogl übersandte Balsam ist homogen honiggelb, durchsichtig, ziemlich hart, von schwachem, nicht cumarinähnlichem Geruch und zuerst süssem, dann kratzendem Geschmack. Dem Aussehen nach entspricht er ziemlich dem von mir aus den Hülsen selbst ausgekratzten Balsam und könnte demnach vielleicht ein nach der Peckoltschen Angabe (siehe Seite 9 unten) durch Ausschaben der Harzräume gewonnenes Produkt sein. An Alkohol gibt er nur einen kleinen Teil ab, welcher aus Alkohol nicht krystallisiert erhalten werden konnte. In Schwefelsäure löst er sich schön rot, die Lösung fluoresciert ziemlich stark grün, zeigte aber spektralanalytisch untersucht kein besonderes Band. Der in Alkohol unlösliche Teil ist weiss, undurchsichtig, hart, geschmack- und geruchlos, in Benzol, Petroläther und Chloroform ausserordentlich leicht löslich, in Toluol löslich, in Alkohol, Wasser, Äther, Aceton, Essigäther, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge unlöslich. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 94°. Er besitzt in Aussehen und Löslichkeit grosse Ähnlichkeit mit dem durch Alkohol aus dem

von den Hülsen direkt stammenden Balsam abscheidbaren weissen Körper; dieser schmilzt jedoch erst bei 175°. Ich behalte mir vor, diese zwei Körper noch näher vergleichend zu untersuchen, sobald mir mehr aus den Hülsen direkt ausgeschabter Balsam zu Gebote steht.

Balsamum naturale, ein freiwillig aus der Rinde von Myroxylon peruif. austretendes Produkt. In diesem fand ich in Übereinstimmung mit den schon citierten Untersuchungen von Attfield, nicht die Bestandteile des gewöhnlichen Perubalsams, wohl aber eine in weissen Nadeln krystallisierende Substanz, die Peckolt[1] auch in der Rinde (vide früher) und im Holz dieses Baumes (durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff) gefunden und «Myroxylin» genannt hatte. Peckolt hatte mir eine kleine Probe davon geschickt, ich krystallisierte diese aus Äther um, und fand den Schmelzpunkt bei 159°. Seine Eigenschaften sind mit Ausnahme der Schmelzpunktangabe von Peckolt beschrieben, weshalb ich nur noch die Resultate der von Peckolt nicht ausgeführten Elementaranalyse angebe.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{38}H_{34}O_{10}$
C = 70,362 %	70,151	C = 70,153
H = 5,450 %	5,313	H = 5,230

Ich erhielt das Myroxylin, indem ich den Balsam in Äther löste, die ätherische Lösung mit 2% Na OH ausschüttelte, den Äther verdunsten liess und die resultierenden Krystalle aus Äther mehrmals umkrystallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 159°.

Im Balsamum naturale aus der Rinde fand ich keine freien Säuren. Das Harz liess sich nicht verseifen; nach achttägigem Einleiten von Wasserdämpfen in die 12%ige alkalische Lösung trat Zersetzung des Harzes ein.

[1] Zeitschrift des österr. Apotheker-Vereins 1879 p. 460.

II. Botanischer Teil.

Die Beschreibung der Früchte (nach Bentley-Trimen) findet sich in der Einleitung (pag. 6).

An Hand von sicher bestimmtem Alkoholmaterial, das mir von Herrn Prof. Tschirch in verdankenswerter Weise zur Untersuchung überlassen wurde, und wo ziemlich alle Entwicklungsstadien der Früchte vorhanden waren, konnte ich die Genese der im ausgebildeten Stadium ausserordentlich grossen Balsambehälter studieren. Schon im jugendlichsten Stadium, wo die Flügelfrüchte kaum 2—3 mm gross sind, finden sich auf dem durch die untere, verdickte Partie der Frucht geführten Querschnitt rings um die Samenhöhlung herum 2—3 Reihen von parallel verlaufenden, rundlichen, schizogenen Harzbehältern. Von diesen stehen weder die der gleichen Reihe angehörenden Behälter unter sich in Kommunikation, noch findet Kommunikation zwischen den Behältern der verschiedenen Reihen statt. Allein sehr bald, wenn die Frucht etwas mehr entwickelt ist, beginnen die der gleichen Reihe angehörigen Behälter hie und da zu kommunizieren und in einem weiteren Stadium wird dies zur Regel. Nie habe ich jedoch eine Querkommunikation zwischen den Behältern der verschiedenen Reihen konstatieren können; diese bleiben vielmehr bis ins letzte Stadium getrennt. Die Entstehung der grossen centralen, dem Endocarp anliegenden Harzräume ist so zu erklären,

dass die schizogenen Gänge sich offenbar infolge des in ihnen reichlich gebildeten Sekretes stark erweitern und das umliegende Parenchym zusammendrücken. In der That findet man auch in der Umgebung der Gänge stark obliterierte Gewebsstreifen. Eine Auflösung der Randpartien liess sich nicht nachweisen; die gegen den Kanal gerichtete Kontur war vielmehr bei allen gut geführten Schnitten glatt und liess noch häufig die resinogene Schicht erkennen. Da zum mindesten deutliche Auflösungserscheinungen nirgends mit Sicherheit konstatiert werden konnten, so scheinen hier nur stark erweiterte schizogene Gänge vorzuliegen. Somit sind die Verhältnisse hier ähnlich, wie bei den von Guignard[1] untersuchten Harzbehältern von Copaifera off.

Auf den tangentialen Flächenschnitten sieht man ein reich verzweigtes Netz anastomosierender Kanäle.

Resumiere ich die vorliegende Arbeit, so sind in den Samen und Früchten von Myroxylon Pereiræ folgende Bestandteile enthalten und von mir isoliert worden:

I. In den Samen:

An der Oberfläche:

1. Cumarin $C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ CH=CH \end{matrix}$ ca. 1 %.

In den Cotyledonen:

2. Gemisch der Glycerinester der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

II. In den Hülsen:

3. Myroxocerin $C_{12}H_{20}O$, eine wachsähnliche Substanz.
4. Eisengrünender Gerbstoff (Phlobaphene) und Glucose.

[1] Bullet. de la soc. botan. de France, Tome XXXIX, Juni 1892, p. 233—260.

5. Myroxofluorin, ein in schwefelsaurer Lösung intensiv fluorescierender Körper $C_{42}H_{64}O_{10}$.
6. Myroxol, ein alkoholartiges Harz $C_{46}H_{68}O_{10}$.
7. Myroxoresen $C_7H_{10}O$, ein Resen, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Picrinsäure.
8. Myroxin $C_{23}H_{36}O$, ebenfalls resenartig.

Die Entstehung der grossen centralen Balsambehälter ist eine schizogene. Lysigene Erweiterungen konnten nicht beobachtet werden.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5
I. Chemischer Teil 13
A. Die Samen 13
B. Die Hülsen 17
I. Der alkoholische Auszug 17
II. Der ätherische Auszug 29
III. Der wässerige Auszug 31
IV. Der Petroläther-Auszug 31
II. Botanischer Teil 35